

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Japanese Laid-Open Patent

Laid-open Number: Sho 55-29154  
Laid-open Date: March 1, 1980  
Application Number: Sho 53-102516  
Filing Date: August 23, 1978  
Applicant: Shunpei Yamazaki

1. Title of the Invention

**Semiconductor Device**

2. Scope of the Claim

1. A semiconductor device, characterized by the provision of at least two non-single-crystalline semiconductors on a substrate, having different energy bands that are continued or substantially continued in a boundary or a boundary region by changing the stoichiometric ratio of said semiconductor layers.

2. The semiconductor device according to claim 1, characterized in that the semiconductors have at least one of PN junction, PI junction, NI junction, PP junction, NN junction, II junction, and Schottky junction therein.

3. The semiconductor device according to claim 1, wherein the energy band of the semiconductor layers which develops photoelectromotive force is gradually reduced or substantially gradually reduced from a surface of the semiconductor layers onto which a light is irradiated toward a depthwise direction

thereof.

### 3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a semiconductor device, characterized by the provision of two non-single-crystalline semiconductors having different energy bands (for simplicity, energy band is hereinafter referred to as  $E_g$ , which is also used hereinafter to mean energy band width or energy gap), the conductive band (hereinafter referred to as CB) or valence band (hereinafter referred to as VB) of which being continuous or substantially continuous in a boundary or boundary region of the semiconductors by changing the stoichiometric ratio of two semiconductors.

The present invention relates to a semiconductor device in which non-single-crystalline semiconductors of the same conductivity type or of different conductivity types are junctioned so as to emit a light or, to the contrary, so as to develop a photoelectromotive force when the light is irradiated onto the junction.

The present invention relates to a semiconductor device which is produced by providing the non-single-crystalline semiconductors on a flexible film-type substrate and which, thus, can be continuously mass-produced at a low cost.

The present invention relates to a semiconductor device, in a boundary or boundary region of which two semiconductors having different energy bands have a junction of different

conductivity type such as PN junction, PI junction, NI junction, and Schottky junction, and a junction of the same conductivity type such as NN junction, PP junction, and II junction, or multiple junction thereof.

Further, the present invention relates to a semiconductor device with photoelectric effect which develops photoelectromotive force when light is irradiated onto the junction portion and which forms a photo cell, in particular, a solar cell, or, which emits visible light of a specific wavelength or white light when electric current flows in the junction portion.

The present invention relates to a semiconductor device comprising two semiconductors which device does not have specific interface states caused by boundary or junction therein or in which the interface states are practically electrically negligible and substantially does not exist at or near the boundary of the two semiconductors, or at or near PN junction, PI junction NI junction, Schottky junction, or multiple junction thereof. Still further, the present invention relates to a semiconductor device to which, in order to attain the above, hydrogen such as hydrogen and deuterium or halogenide such as chlorine and bromine is added at the concentration of 0.1 to 200% so as to neutralize or balance the interface states or the recombination center of charge.

According to the present invention, the two non-single-

crystalline semiconductors are a semiconductor such as silicon and germanium, a group IV-IV compound semiconductor such as silicon carbide, germanium carbide, and germanium silicide, or a group III-V compound semiconductor such as GaAs, GaAlAs, GaP, and BP.

Further, according to the present invention, at least two of the above semiconductors having different  $E_g$  are stoichiometrically mixed to make CB or VB be continuous in view of energy. In addition, the present invention relates to a semiconductor device in which carbon, hydrogen, or nitrogen of an amount stoichiometrically determined to some extent as a dopant is added at the boundary or boundary region.

Conventionally, when single-crystalline semiconductors having different energy band are junctioned, what is called hetero-junction is formed at the boundary. For example, when GaP and GaAs are junctioned, since both of them are single-crystalline, unconformable stepwise hetero-junction shown in Fig. 1 is formed on the surface of the two energy gaps (hereinafter referred to as  $E_g$ s). Due to the unconformity, when, for example,  $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$  (1) and GaAs (2) are junctioned, not only a notch (3) and a jump (4) but also interface states (5) are generated. Due to the interface states (hereinafter referred to as  $N_s$ ), at the junction portion, carrier as an electron or a hole is recombined through  $N_s$  and is lost.

As a result, a conventional semiconductor device has

serious problems that the lifetime of carriers is shortened and that, when a semiconductor device employing the junction is used to attain a specific action such as development of photoelectromotive force, charge excited by light is lost before it develops photoelectromotive force. In addition, when the semiconductor device is used to emit light making use of electric current flow, since an electron and a hole recombine via the interface states, which is referred to as indirect transition, there is a serious problem that visible light is not emitted and only heat is generated. Further, when characteristics of PN junction diode are required, since the withstand pressure of reverse direction characteristics is small, the semiconductor device is merely a soft-break-down-type diode. Fig. 1(A) shows a case of NP junction. Fig. 1(B) shows a case of NN junction. In the case of Fig. 1(B), there is a serious problem that, in addition to  $N_s$  (7), a spike (6) is generated which is a barrier to movement of electrons. According to the present invention, such a notch, a jump, and a spike are prevented. The object of the present invention is to vary, in view of energy, continuously one or both of CB and VB of the energy band at this junction portion. Further, the present invention is characterized in that  $N_s$  caused by dangling bonds and crystal defects which inevitably exist due to lattice defects on the surface of conventional hetero-junction is removed or extremely reduced.

Since a semiconductor device according to the present invention is structured to have continuous junction in view of energy band, such a semiconductor device can extremely rapidly develop into a new semiconductor device utilizing the difference of the energy bands.

The present invention is now described in the following with reference to embodiments.

The base of the present invention is to disperse stoichiometrically evenly each component of an amorphous (genuine amorphous or polycrystalline in the short range order of 5 to 100 Å) semiconductor having one conductivity type and a polycrystalline semiconductor in which crystals are above 100 Å having one conductivity type (these two kinds of semiconductors are hereinafter generically referred to as non-single-crystalline semiconductors) made of, for example, silicon, germanium, or silicon carbide, or each component of one of the above semiconductors and a compound semiconductor such as GaAlAs. Here, even dispersion means that stoichiometric waves of the components are in the direction of locally interacting with each other. It is necessary for the non-single-crystalline semiconductors to have two waves that are even, and have the enough regularity or the characteristics of a crystal to determine  $E_g$ . An embodiment of the present invention is now described in the following.

In the present embodiment, the used substrate is either

what is called a hard substrate made of, for example, metal, semiconductor, insulator, or a composite of insulator such as glass and ceramic and, for example, a metal film with which the insulator is partially or totally coated, or, a flexible film-type substrate the thickness of which is 0.2 to 200  $\mu$ , in particular 1 to 10  $\mu$  made of, for example, FEP plastics, Kapton, Mylar, polyimide, celluloid, vinyl chloride, or polyurethane or composite substrate of the above flexible film-type substrate and a metal film with which the substrate is coated (what is called a soft substrate). (In the present embodiment, the above substrates are generically referred to as a substrate.) The flexible film-type substrate (soft substrate) has characteristics that it can be in the shape of a roll in mass-production and the cost of the material of the substrate is very low. In addition, in case of a single-crystalline semiconductor layer, when it is made in the shape of a roll or when they are conveyed, its reliability may be spoiled by, for example, cracking, while in case of a semiconductor layer according to the present invention, since it is non-single-crystalline such as amorphous, they are flexible and thus ideal. In the embodiment of the present invention, for example, silicon is formed on the substrate in a layer structure, that is, as a coat, using silicide gas such as silane and dichlorosilane. In order to attain this, on the inlet side of a reactor made of heat-resisting glass such as



quartz or stainless steel, silicide gas such as silane and dichlorosilane, carrier gas such as hydrogen and hydrogen chloride, and a dopant which determines the conductivity of N type semiconductor such as phosphorus and arsenic using phosphine or arsine or a dopant which determines the conductivity of P type semiconductor such as aluminum, gallium, and boron using aluminum chloride, gallium chloride, or diborane are introduced. In addition, carbide, nitride, and oxide gases such as methane, ammonia, and oxygen can be fed. The gases in the reactor are exhausted by a vacuum pump, which can evacuate the reactor up to 0.001 torr. A substrate supported by a susceptor was inserted into the reactor. Next, the reactor was evacuated to 0.1 to 10 torr. Then, the substrate was heated by high-frequency heating of 1 to 50 MHz or by such high-frequency heating in conjunction with radiation heating to excite or decompose the reactive gases. The high-frequency energy was given so as to promote voltage excitation to chemically sufficiently excite bonds of the dopants or of the semiconductor material. The reactive gases formed a coat on the substrate. Here, depending on the temperature of the substrate, the coat was amorphous when the temperature was the room temperature to 500°C and was polycrystalline when the temperature was 350°C to 900°C. When the substrate is monocrystalline and the coat on the substrate grows as an epitaxial layer with the temperature being above 900°C, the

coat is single-crystalline. Experiments proved that it was impossible to make such a single-crystalline semiconductor to have the structure of the present invention. The primary feature of the present invention is to use a non-single-crystalline coat. If a dopant such as phosphorus and arsenic which shows N type conductivity in a semiconductor is doped in the non-single-crystalline coat using phosphine ( $\text{PH}_3$ ) or arsine ( $\text{AsH}_3$ ) at the concentration of  $10^{14}$  to  $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ , an N type semiconductor is obtained.

On the other hand, if aluminum chloride ( $\text{AlCl}_3$ ), gallium chloride ( $\text{GaCl}_3$ ), or diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) at the above concentration is doped, a P type semiconductor is obtained. The dopants of the above two conductivity types were doped at the same time and introduction of the silicide gas was decreased or stopped as necessity requires to form a compound semiconductor, and a boundary region of the present invention where  $E_g$  was continuous was provided between the two semiconductors. Further, in case these dopants were not at all doped, the semiconductors became intrinsic or substantially intrinsic by being contaminated with impurity at the background level of the device. Hydrogen, deuterium or halogenide such as chlorine is added to the non-single-crystalline coat at the concentration of 0.2 to 200% in addition to the material forming the semiconductors, i. e., silicon.

They bond to dangling bonds which tend to remain after the

semiconductor layer is formed to suppress the generation of recombination center and have an action of electrical neutralization (inactivation). This addition of hydrogen or halogenide at the same time when the semiconductor layer was formed or after the coat was formed was a quite important element to put the present invention to industrially practical use.

With respect to the latter, dangling bonds were excited by high-frequency energy or microwave energy after the coat was formed, and then, hydrogen and so on which was made chemically active was added in the coat. Practically, the device of the present invention including a substrate and a semiconductor layer provided thereon was inserted to atmosphere such as hydrogen, the above-mentioned electrical energy was given to activate (excite) the atmosphere such as hydrogen, and the temperature was raised up to 500°C.

According to the present embodiment, the dopants which determine the conductivity type of either P type or N type and impurity such as hydrogen and halogenide were added by activating the hydrogen or halogenide at the same time as the reactive gas was electrically activated.

Of course, it is needless to say that, as disclosed in Japanese Patent Application No. SHO 53-86867 and 53-86868 (both invented by the inventor of the present invention), the semiconductor layer may be annealed with active hydrogen after

the semiconductor layer is formed. Further, in the present embodiment of the invention, carbon, nitrogen, and oxygen were evenly dispersed and added to the semiconductor.  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  were used to add carbon. Ammonia ( $\text{NH}_3$ ) and hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) were used to add nitrogen.  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{O}_2$  were used to add oxygen. With regard to addition of mixture of the above,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ , alcohols such as  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{CO}$  may be inserted into the reactor using a carrier gas of oxygen or chlorine to add two or more of the above, for example, nitrogen and oxygen, or carbon and oxygen. Conventionally, when oxygen, nitrogen, and so on was added after a single-crystalline semiconductor coat was formed, the results were that silicon oxide ( $E_g=8\text{eV}$ ) or silicon nitride ( $E_g=5.5\text{eV}$ ) were obtained, which were merely insulators. However, when these were added either electrically or, using electrical energy of high-frequency or microwave in conjunction with heat, at the same time when the silicon coat was formed, the energy band of the semiconductor could be of an intermediate value between 1.1 eV and 3 eV (in case of  $\text{SiC}$ ), 5.5 eV ( $\text{Si}_2\text{N}_4$ ), or 8 eV ( $\text{SiO}_2$ ) according to the stoichiometric ratio of those which were added. The value of  $E_g$  of the coat was measured by photoluminescence or light excitation.

With the compound semiconductor, by varying the stoichiometric mixture ratio of Ga, Al, P, and As, the value of  $E_g$

could be arbitrarily decided between 1.3 eV and 3.5 eV (for example, GaAs 1.4 eV, GaAsP 1.9 eV, GaP<sub>1-n</sub> 2.3 eV, and AlP<sub>1-n</sub> 2.3 eV). Since both of such a compound semiconductor and another such compound semiconductor or both of such compound semiconductor and a semiconductor made of a single element such as silicon were non-single-crystalline semiconductors, there was no specific Ns existing only on the interface which was in, for example, hetero-junction. Further, the conductive band (CB) and valence band (VB) of the energy band of the semiconductor device using the semiconductors could be formed continuously stepwise (substantially continuously) or smoothly continuously (continuously).

By adjusting the coat forming speed to be 0.01 to 10  $\mu$ /minute and by adjusting the amount of doping the dopants by ON/OFF switch or step by step,  $E_g$  at this junction portion could be varied such that the boundary was a surface or the boundary region was a wide transition region. The important thing was that at the boundary or the boundary region between different  $E_g$ s, though it partially depends on the method of production, Ns which exists in a in hetero-junction of a single crystalline semiconductor by lattice defects, was not observed, and that notches and spikes did not exist, or did not exist substantially in the conductive band or valence band which were the edges  $E_g$ . The reason is supposed to be that  $E_g$  was decided according to the stoichiometric mixture ratio and

that neutralizer such as hydrogen and halogenide was sufficiently added. The neutralizer may be N, O, C, S, and so on as long as their energy levels are not within  $E_g$ . The above embodiment uses vacuum CVD (chemical vapor deposition) or glow discharge. In case the energy band just near the surface of a semiconductor is varied, ion implantation may be used. For example, when oxygen, nitrogen, and carbon at the concentration of  $10^{15}$  to  $10^{22}\text{cm}^{-3}$ , for example,  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  were implanted in a semiconductor with the acceleration being 10 to 400 KeV, junction having continuous  $E_g$  according to Gaussian distribution in the depth of 500 to 1500Å could be obtained.

In the present invention, it is not necessary that one of the two semiconductors having different  $E_g$ s is a pure semiconductor and the other is a semiconductor with a dopant. The other semiconductor may be a group III-IV compound semiconductor such as GaAlAsP. When  $E_g$  is varied by adding dopants, the semiconductors may use different amount of one dopant, for example,  $10^{15}$  to  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  for one semiconductor and 0.01 to 30% for the other semiconductor. Further, it is needless to say that the semiconductors may use different dopants, for example, carbon of  $10^{15}$  to  $10^{22}\text{cm}^{-3}$ , for example 5 to 10% for one semiconductor and nitrogen or oxygen of  $10^{15}$  to  $10^{22}\text{cm}^{-3}$ , for example 5 to 10% for the other semiconductor. As can be seen clearly with the above-mentioned theory, embodiment, and result, according to the present invention, at or near the

junction portion of semiconductors which is very important for the operation of the semiconductors, a notch, a spike and so on and Ns peculiar to the interface are removed which are conventionally produced by junctioning the two materials having different  $E_g$  and which are not desirable. In other words, factors essentially due to making a junction with two materials, the lattice constants of which are different from each other, are removed. Therefore, the gist of the present invention is that the semiconductors are non-single-crystalline semiconductors in which lattice defects in microscopical meaning are eliminated. Since the semiconductors were such non-monocrystalline semiconductors and the recombination center was neutralized by hydrogen or halogenide, a semiconductor device in which the energy gap is varied continuously according to the stoichiometric mixture ratio, that is, a semiconductor device having continuous junction could be obtained.

Fig. 2 shows embodiments having different  $E_g$ s. In (A), the junction portion is the boundary. (11) is an N type semiconductor with W- $E_g$  (wide energy gap). (13) is a P type semiconductor with N- $E_g$  (narrow energy gap). In the boundary region, both CB (15) and VB (15') transition smoothly. In (B), (11) is a P type semiconductor with W- $E_g$  and (14) is a P type semiconductor with N- $E_g$ . Similarly, the conductivity type of (C) is P. (D) shows NP junction. (E) shows smooth NP

junction. (F) shows stepwise NP junction.

CB (20) is continuous while VB(20') is substantially continuous.

Fig. 3 shows semiconductors each having two junctions. (A) shows an NPN transistor of W-L-W. In the P type region of L, recombination depending on  $E_g$  of charge can be promoted. (B) shows a PNP transistor of L-W-L. The thickness of W is 100 Å to 5  $\mu$ . (C) shows an NIP structure of L-W-L. (D) shows a PIN structure of W-W-L. The thickness of  $W_1$  and  $W_2$  are 10 Å to 1  $\mu$  and 100 to 5  $\mu$ , respectively. Thus, it is expected that the device is used for a photo cell or a solar cell of highly efficient conversion efficiency (15 to 50%). (E) shows an NPN transistor of W-W-L and (F) shows a PNP transistor of L-W-W.

Fig. 4 shows structures particularly useful for a photo cell or a solar cell. (A) is NPNP type where  $E_g(21) > E_g(22) > E_g(23) > E_g(24)$  and is four-layer structure of W-N. PN junction is provided in two semiconductors having different  $E_g$ s to efficiently attain photoelectric conversion according to the wavelength of incident light.  $E_g(21)$  is adjusted to wavelength of 0.2 Å to 0.5  $\mu$ .  $E_g(24)$  is 1.1 eV of silicon. The thickness of semiconductors (22) and (23) is 0.01 Å to 1  $\mu$  which is thin enough compared to the diffusion length of carrier. With the above structure, the photoelectric conversion efficiency could be improved to 25 to 30%. At the temperature of 100°C, the reduction rate was only about 20 to



30%. (B) has  $PI_1I_2N$  structure.  $E_g$  (25) is also adjusted to wavelength of 0.2 to 0.5  $\mu$ .  $E_g$  (28) is 1.1 eV of silicon. Semiconductors (26) and (27) are intrinsic or substantially intrinsic to light. The same dopant is added to semiconductors (26) and (27) and the amount of the dopant of the semiconductor (26) is larger than that of the semiconductor (27). (27) is GaAlAs or SiC. Si is doped to (26) and (25). The atomic concentration of Si doped to (26) was 5 to 50% and that doped to (25) was 5 to 30%.

In the above description, the semiconductor device of the present invention comprises two semiconductors of different conductivity types having different energy bands. However, a semiconductor device also falls within the scope of the present invention which comprises two semiconductors of the same conductivity type, that is in a consistent impurity concentration of P-type or N-type, wherein the  $E_g$  thereof varies, and the variation of the  $E_g$  is either continuous or by stages.

Fig. 4(C) shows an embodiment as a light emitting element. In this case, two pockets (30) and (31) were provided with respect to an electron and a hole. Due to recombination of charge at the boundary, light of certain wavelength depending on  $E_g$  was emitted. Such a four-layer structure of P-P-N-N<sup>+</sup> or P-P<sup>+</sup>-N-N<sup>+</sup> can be embodied by just introducing or not introducing reactive gas. Thus, such an element can be mass-produced easily, and a substantially which illuminates letters, num-

bers, or symbols can be also easily made by applying a selective etch to a surface light source. In addition, the embodiment shown in Fig. 4(C) may be regarded as the combination of the embodiment shown in Fig. (E) and that shown in Fig. (F). The photoelectric conversion efficiency of the light emitting element was in the order of 3 to 10%, which is two to five times better than that of a conventional light emitting diode using monocrystalline PN junction. The element is characterized in that, by providing various values of  $E_g$ , it can emit not only light of specific wavelength but also continuous light or white light.

What should be added as the dopant may be decided with reference to Figs. 2 to 4 according to the object of the application. However, this is only means to industrially popularize the present invention.

Further, in the present embodiment, a reflection reducing film in a photosensitive device such as a solar cell is  $\lambda/4$  depending on  $n$  (where  $n$  is refraction index of semiconductor), but this may be used as insulator of low class silicon nitride or low class silicon oxide ( $\text{SiO}$  or  $\text{SiO}_x$ ) by increasing sufficiently the amount of the dopant. Still further, it is needless to say that Schottky junction may be provided on the upper surface using conductive semiconductor (such as  $\text{SnO}_2$ ).

As can be seen from the above description, according to

the present invention, a semiconductor is shown with silicon as its main element. However, the present invention is not limited to silicon, and the gist of the present invention is that, even the other semiconductor is made of germanium or silicon carbide, or is a compound semiconductor such as GaAs or GaAlAs,  $E_g$  can be appropriately controlled according to the applied semiconductor device. Further, it is also the gist of the present invention that, in order to practice the appropriate control of  $E_g$ , a non-single-crystalline semiconductor to which oxygen or halogenide such as chlorine was added at the concentration of 0.1 to 200% for neutralizing  $N_s$  was used as the base material, and, as necessity requires, oxygen, nitrogen, carbon, and so on stoichiometrically at the concentration of  $10^{15}$  to  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  were added to said substrate, for example, 0.1 to 80% for carbon, 0.01 to 10% for nitrogen, and  $10^{15}$  to  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  for carbon, so as to vary stepwise or continuously. Thus, even semiconductors having different  $E_g$ s were junctioned to each other,  $N_s$  due to lattice defects and so on could be suppressed on the interface. Still further, it is also the gist of the present invention that the conductivity of a semiconductor such as P type, N type, and I type and the value of the conductivity is determined by selecting the kind of dopants and by adjusting the amount of the dopants, and that the semiconductor device was produced using glow discharge or vacuum chemical vapor deposition (CVD) in conjunction with

usage of high-frequency energy with which the semiconductor device could be continuously mass-produced. As a result, it was revealed that the thickness of one semiconductor could be freely controlled within the range of  $0.01\ \mu$  to  $10\ \mu$ , that dopants of a P type or an N type semiconductor could be controlled within the range of  $10^{14}$  to  $10^{22}\text{cm}^{-3}$ , and that multiple junction, i.e., a plurality of PN junction, PI junction, NI junction, PNP, or PIN provided in one semiconductor, could be easily made. In addition, the present invention is remarkably characterized in that it leads to industrially totally new field of application of a semiconductor device because, according to the present invention, for example, a semiconductor device can be continuously mass-produced in the same reactor.

In particular, when roll system is applied to the production of a semiconductor device, by using print technology in mounting electrodes on the upper surface and on the lower surface of the roll, the production cost can be lowered to 1/100 to 1/10000 of the conventional production cost.

#### 4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 shows energy band of conventional hetero-junction. Figs. 2 to 4 show embodiments of the present invention.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-29154

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月1日

H 01 L 31/04

6655-5F

29/46

7638-5F

発明の数 3

審査請求 有

(全 7 頁)

⑮ 半導体装置

東京都世田谷区北烏山 7-21-

21

⑯ 特 願 昭53-102516

⑰ 出 願 人 山崎舜平

⑱ 出 願 昭53(1978)8月23日

東京都世田谷区北烏山 7-21-2

⑲ 発 明 者 山崎舜平

明 細 書

1 発明の名称

半導体装置

2 特許請求の範囲

1 基板に具なつたエネルギーバンドを有する  
少くとも2つの非単結晶半導体の境界または  
境界領域において、前記の少くとも2つの半  
導体の化学量論比を変えることにより、前記  
エネルギーバンドが連続または実質的に連続し  
た半導体層を設けることを特徴とする半導体装置。

2 特許請求の範囲第一項において、半導体の  
内部にはPN接合、PI接合、NI接合、PP  
接合、NN接合、II接合またはショットキ  
接合を少くとも1つ有することを特徴とする  
半導体装置。

3 特許請求の範囲第一項において、光照射が  
なされる面より面を方向に向つて光起電力を  
発生させる半導体層のエネルギーバンドは連続  
または実質的に連続したことを特徴とする半  
導体装置。

3 発明の詳細な説明

本発明は具なつたエネルギーバンド（以下エネ  
ルギーバンド巾またはエネルギーギャップをも略  
称して $E_g$ と簡単のため記す）を有する2つの非  
単結晶の半導体の境界または境界領域において  
前記2つの半導体の化学量論比を変えることに  
より、エネルギーバンドの伝導帯（以下CBとい  
う）または価電子帯（以下VBという）が連続  
または実質的に連続した構造を有する半導体層  
を設けることを特徴とする半導体装置に関する。

本発明は非単結晶半導体の同型または異型接  
合により発光をせしめること、またはこの接合  
に光を照射して光起電力を発生せしめる半導体  
装置に関する。

本発明はかかる非単結晶半導体を可塑性フ  
ィルム状基板に設け、低コスト化連続多量生産  
をせんとす、半導体装置に関する。

本発明は、2つの具なつたエネルギーバンドを  
有する半導体の境界または境界領域において、  
PN接合、PI接合、NI接合またはショット

＋接合の如き異種接合、NN接合、PP接合、

II接合の如き同種接合またはその多重接合を有せしめる半導体装置に関する。

さらに本発明はかかる接合部に光を照射することにより光起電力を発生せしめ、フォトセル特に太陽電池を構成せしめること、またはかかる接合部に電流を流すことにより特定の波長の可視光または白色光を発光せしめることを特徴とした光電効果を有する半導体装置に関する。

本発明は2つの半導体の境界またはその近傍またはPN接合、PI接合、NI接合、ショットキー接合またはその多重接合等の接合またはその近傍において、境界、接合に起因する特定の界面単位を構成することなく、またはこの単位が実用上十分電氣的に無視できる、いわゆる実質的に存在せぬ状態を構成する半導体装置に関する。さらにこれらのため界面単位または電荷の再結合中心を中和または相殺する元素、重元素の如き元素、または塩素、臭素の如きハロゲン化合物を0.1～200%の濃度で添加された半導体装置に関

する。

本発明に用いる2つの非単結晶の半導体は珪素、ゲルマニウムよりなる半導体炭化珪素、

炭化ゲルマニウム、珪化ゲルマニウムよりなるN-V族化合物半導体またはGaAs、

GaAlAs、GaP、BPその他のIII-V族化合物半導体である。

さらに本発明は異なるE<sub>g</sub>を持つ上記半導体の少なくとも2つを化学量論的に混合し、CBまたはVBをエネルギー的に連続せしめたものである。加えてこの境界または境界領域において化学量論的にある程度定められた炭素、酸素、または塩素を添加剤として添加した半導体に関する。

従来、異なるエネルギーバンドを有する単結晶の半導体の境界を互いに接せしめた場合その境界ではいわゆるヘテロ接合(heterojunction)を構成していた、例えば、GaPとGaAsとを接合させた場合、ともにそれらは単結晶であるためこの2つのエネルギーギャップ(以下E<sub>g</sub>

という)の界面には第1図に見られる如く不整合段階型ヘテロ接合が出来てしまった。不整合のため他の例えばGaAs、Al<sub>0.5</sub>As<sub>0.5</sub>とGaAs(2)との接合にはノッチ(3)、飛び(4)に加えて界面単位(5)が発生し、この界面単位(interface statesともいう)(以下Nsという)のためこの接合部で電子またはホールキャリアがこのNsを介して再結合をして消滅してしまった。

その結果、キャリアのライフタイムを減少させ、さらにこの接合を用いて特定の作用例えば光起電力を発生せしめようとした場合、光起電力された電荷が光起電力を発生する前に消滅してしまうという大きな欠点があった。加えて、電流を流して発光せしめようとした場合、この単位を介して電子とホールが再結合するいわゆる再結合中心となってしまうため、可視光等が出ず熱のみが発生してしまうという欠点が大きかった。

さらにまたは半導体のPN接合ダイオード特性を有した場合は、逆方向特性の耐圧が低くソフトブレイクダウン型のダイオードとなってしまう。

つた。第1図(W)はN-P接合の場合であるが、N-N接合である図面においてはスパイク(4)がNs(7)に加えて発生し、電子の障壁となつてその移動をさまたげてしまう大きな欠点があった。本発明はかかるノッチ、飛び、スパイクの発生を防止する。即ち、この接合部においてエネルギーバンドにおけるC、B、V、Bの一方または双方がエネルギー的に連続的に変化せしめることを大きな目的とする。さらにこれまでもヘテロ接合が必然的に界面での結晶格子不整合のために存在していた不対称結合、結晶欠陥に起因するNsの発生を本発明は除去またはきわめて少くせしめたことを特徴とする。かかる構造即ち連続的な接合をエネルギーバンド的な観点において有していることによりこのエネルギーバンドの差を利用する新しい半導体装置への展開がきわめて容易に可能となった。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

一導電性を有する遷移、ゲルマニウム、炭化遷移の如きアモルファス(同様のアモルファス

スまたは5~100Åのショートレンジオーダーでの多結晶)または100Å以上の結晶性を有する多結晶構造を有する半導体(以下これらを総称して非単結晶半導体という)相互またはこの1つとGaAs等の化合物半導体との各成分を化学量論的に均等に分散して設けることを本発明の要諦とする。また本発明における均等な分散とは構成元素の量論的な波動が互いに局部的に相互作用を生ぜしめる方向になることをいう。またこの波動が均等でありかつEgを決める程度に規則性または結晶性を有する非単結晶半導体であることが必要である。以下に本実施例を説明する。

本実施例においては、金属、半導体または絶縁体さらにまたはガラスまたはセラミツクの如き絶縁体上に金属膜等を一部または全部に被覆させた複合等のいわゆる固い基板またはFEPプラスチック、カプトン、マイラー、ポリイミド、セルロイド、塩化ビニール、ポリウレタンその他可塑性を有するフィルム状の0.2~200

μm厚に1~10μmの厚さの基板またはこの上面に金属膜を被覆させた複合基板(いわゆるやわらかい基板)(以上を総称して本実施例では基板と称する)を用いた。この可塑性を有するフィルム状基板(柔らかい基板)は多量生産の際はロール製造をさせることができ、かつ基板材料がきわめて安価であるという特性を有する。加えて半導体層が単結晶の場合はロール化する場合または運搬中にクラック等による信頼性をそこなう要素が発生するが本発明に用いる半導体層はアモルファスを含む非単結晶であるため弾力性に富み理想的でもつた。本発明の実施例においては、かかる基板上に例えば遷移元素シラン、ジクロロシランその他の遷化物気体を用いて層状構造即ち被覆として形成せしめる。このため石英等の耐熱ガラスまたはステンレス製の反応炉の入口側にシラン、ジクロロシランの如き遷化物気体と水素または塩化水素の如きキャリアガスと、さらにリン、ヒ素の如きN型導電型の半導体中で導電性を決める不純物をフォス

フィン、アルシンにより、またアルミニウム、ガリウム、ボロンの如きP型の不純物を塩化アルミニウム、塩化ガリウム、ジボランにより導入できるようにした。加えてメタン、アシメチル、炭素等炭化物、窒化物、遷化物気体を導入できるようにした。また排気は真空ポンプを用い、反応炉内を0.01 torrまで真空引きができるようにした。反応炉内に基板をサセプターにて保持して入れ、反応炉を0.1~10 torrに真空引きをし、そこの基板に対し1~50 MHzの高周波加熱またはそれと電熱加熱とを併用し、加えさらに反応性気体を加圧または分解した。高周波エネルギーは電圧駆動を促し、各不純物または半導体材料の割合率が十分化学的に反応されるように加えた。これら反応性気体は基板上に被覆となつて形成される。この際この被覆は基板の温度により室温-500℃まではアモルファス相、また550℃-900℃では多結晶構造とをつた。基板が単結晶を有したその上の被覆が900℃以上ではエピタキシャル成長される

場合は単結晶になるが、実験的にこれらの単結晶半導体が発明の構造を有することは不可能でもつた。本発明は非単結晶の被覆を用いることを第1の特徴としている。この非単結晶被覆に対し、リン、ヒ素の如き半導体中でN型導電性を呈する不純物を $10^{14} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でフォスフィン( $\text{PH}_3$ )、アルシン( $\text{AsH}_3$ )を利用して導入させると、いわゆるN型半導体が作られる。

また他方、塩化アルミニウム( $\text{AlCl}_3$ )、塩化ガリウム( $\text{GaCl}_3$ )またはジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )を同様の濃度にて添加するとP型の半導体となる。またこの2種類の導電型の不純物を同時に導入し、さらに必要に応じて遷化物気体の導入を減少または中止して化合物半導体を形成し、この2つの半導体の間には本発明のEgが逆反した境界領域を設けた。さらにこれらの不純物を全く添加しないと、其性または無量のベツタラウンドレベルの不純物の導入によるいわゆる本質的に其性の半導体をつた。この非単結晶被覆には半導体を形成する材料いわゆる遷移

外に水素、重水素または塩素の如きハロゲン化物が0.2~200%の濃度で添加されている。

これらは半導体層が形成された後に脱離しやすい不対結合手と結合して再結合中心の発生を抑止し、電気的に中和（不活性）する作用を有する。この水素またはハロゲン化物の半導体層の形成と同時にまたは被膜形成後の添加は本発明を工業的に実用化するためのきわめて重要な要素であつた。

従前にあつては、被膜形成後高周波エネルギーまたはマイクロ波エネルギーにより不対結合手が励起され、化学的に活性の状態とした水素等を被膜中に混入して行なつた。実際には水素等の雰囲気中に基板上に半導体層が設けられた本発明装置を入れ、かかる電気エネルギーを加えて水素等を活性（励起）し、さらに500℃までの温度をも加えた。

これらPまたはN型の導電性を決める不純物および水素、ハロゲン化物等不純物の添加は電気的に反応性気体を活性化と同時に水素または

ハロゲン化物を活性化することにより成膜する方法を本実施例では用いた。

もちろん特許53-86867, 53-86868（本発明人の発明による）に記す如く、半導体層を形成してしまつた後に活性水素で半導体層をアニールしてもよいことはいふまでもない。さらに本発明の実施例においては、炭素、窒素、酸素を均等に分散して半導体中に添加した。炭素は $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ を用いた。窒素はアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）、ヒドラジン（ $\text{N}_2\text{H}_4$ ）を、また酸素は $\text{H}_2\text{O}$ 、または $\text{O}_2$ とした。これら混合物としては $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ その他のアルコール類、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ 等を水素または塩素のキャリアガスを用いて反応炉内に導入して添加物を窒素と酸素または炭素と酸素というように2種以上添加してもよい。窒素、酸素等を単結晶の半導体被膜形成後、あとから添加しようとする、酸化窒素（ $E_g = 8 \text{ eV}$ ）または酸化窒素（ $E_g = 5.5 \text{ eV}$ ）になつてしまい、絶縁物でしかなかつた。しかしこれらの添加物を窒素被膜作製と同時に電気的、また

は高周波またはマイクロ波による電気エネルギーと熱とを併用して実施することにより添加すると、これらの添加物の化学量論比に応じて半導体は1.1 eVから3 eV（ $\text{SiC}$ ）, 5.5 eV（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）, 8 eV（ $\text{SiO}_2$ ）の中間の値を得ることができた。この被膜の $E_g$ はフォトルミネッセンスまたは光励起法により測定した。

この $E_g$ はこの化合物半導体にあつては、1.5 eV ~ 3.5 eV（例えば、 $\text{GaAs}$  1.4 eV,  $\text{GaAlP}$  1.9 eV,  $\text{GaP}$  2.3 eV,  $\text{AlP}$  2.3 eV）の任意の値に、 $\text{Ga}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$ の化学量論比を変更することにより生成した。かかる化合物半導体と他の化合物半導体または遷移等の単一元素半導体との2つの半導体は共に単結晶構造を有しているため、界面のみにヘテロ接合にある如き特定のONsが存在することがなく、さらにエネルギーバンドは伝導帯（C.B.）、価電子帯（V.B.）ともにある独立階段的な連続性（実質的に連続）を、またはをめらかな連続性（連続）を有して形成させることができた。

この異なる接合部での $E_g$ の変化の程度は、被膜形成速度0.1~10  $\mu\text{m}/\text{分}$ と調節し、加えて添加物のドーピング量をON/OPに調整または連続的に段階を通じて調整することにより境界が面であつたり、境界領域として巾広い遷移領域を成就した。しかし重要なことは、この異なる $E_g$ の境界またはその近傍の境界領域においては、製造方法にも帰因するが、単結晶半導体のヘテロ接合にみられる格子不整等による $\text{N}_2$ は発生せず、また $E_g$ のエフデである伝導帯または価電子帯にはノッチ、スベイツ等は存在しなかつた。または実質的に存在しないことが判明した。これは $E_g$ を化学量論比に従つて決めていることと同時に、水素ハロゲン等の中和剤を十分な量添加していることによるものと推察される。以上は被膜CVD（化学蒸着）法または $\text{P}-\text{N}$ 放電法を用いた実施例であるが、半導体の被膜のごく近傍のエネルギーバンドを変更せしめようとする場合は、イオン注入法を用いて例えば窒素、酸素、炭素を半導体中に $10^{15} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 例えば $10^{17} \text{ cm}^{-3}$



の速度 $K$  100~400 KeVの加速により打ちこみ  
圧入すると500~1500Åの深さ $K$  ガウス分布  
に従った連続的な $E_g$ を有する半導体の接合を得  
ることができた。

本発明において異なる $E_g$ を有せしめる2つの  
半導体の一方が、純粋な半導体であつて他方が  
添加物の加えられた半導体のみである必要はな  
く、他方はⅢ-Ⅴ族の化合物半導体例えば  
 $GaAlAsP$ であつてもよい。また添加物により $E_g$   
を変更しようとするならば、同種の添加物がそ  
の量を変えて例えば一方が $10^{14} \sim 10^{18} cm^{-3}$  他方  
が0.1~30%といったように添加されていれば、  
本発明を実施させることができる。さらにまた  
一方は炭素を $10^{14} \sim 10^{18} cm^{-3}$  例えば5~10%、  
他方は窒素または酸素を $10^{14} \sim 10^{18} cm^{-3}$  例  
えば5~10%と添加物の種類を変えて行なえばよい  
ことはいふまでもない。以上の理論および実施  
方法およびその結果より明らかな如く、本発明  
は半導体の動作にきわめて重要な接合部または  
その近傍で異なる $E_g$ の材料を接合することによ

り発生する従来期待しない要素であるノッチ、  
スパイク等と界面固有の $Na$ とを排除し、いわゆ  
る異なる格子定数の材料を接合することに本質  
的に起因する要素を排除したことがある。この  
ためミクロな意味での格子不整を排除した非単  
結晶構造の半導体であることが本発明の重要な  
要旨である。かかる非単結晶構造であつて、か  
つ再結合中心を水素またはハロゲンにより中和  
したため、化学量論比に応じてエネルギーギャ  
ップを連続的に変えるいわゆる連続接合を有す  
る半導体装置を完成させることができた。

第2図はかかる場合の $E_g$ を変えた実施例であ  
る。(A)は接合部が境界となり(11)はN型でW  
(WIDE)  $E_g$  (広いエネルギーギャップ)、(13)  
はN(NARROW)  $E_g$  (せまいエネルギーギャッ  
プ)のP型である。境界領域(15)、(15')において  
C、B(15)、V、B(15')のいずれもが連続して遷移  
している。(B)は同種のP型導電型であつて、(11)  
がW- $E_g$ でありまた(14)はN- $E_g$ である。さらに  
また(C)は同様であつて、P型の導電型である。

(D)はNP接合である。(D)はなめらかなNP接合を構  
成している。(E)は階段的なNP接合を構成してい  
る。

即ちC、B(20)は連続であるが、V、B(20')は突  
発的に連続した構成をしている。

第3図は1つの半導体中に2つの接合を有せ  
しめたものである。(A)はW-L-WのPNPトラン  
ジスタである。LOP領域で、電荷の $E_g$ によ  
り決められた再結合を促進させることができる。  
(B)はL-W-LのPNPトランジスタである。WO  
層は $100\text{Å} \sim 5\mu$ とした。(C)はL-W-LONIP  
構成であり、(D)はW-W-LのPIN構成である。  
 $W_1$ 、 $W_2$ はそれぞれ $10\text{Å} \sim 1\mu$ 、 $100\text{Å} \sim 5\mu$ とし  
た。これはW層により光を反射せしめるいわゆ  
るフォトセルまたは太陽電池に対して高効率  
(15~50%)の交換効率を期待できる。(E)は  
W-W-LONPN、(F)はL-W-WOPNPトランジ  
スタである。

第4図は特にフォトセルまたは太陽電池に対  
して有効な構造である。(A)はNPNPであり、 $E_g$

(21)  $> E_g(22) > E_g(23) > E_g(24)$ とW-N構造の4層  
構造である。この如くPN接合が $E_g$ の異なる2  
つの半導体中に設けられ、入射する光の波長に  
対応して効率よく光電変換がなされるようにし  
ている。 $E_g(21)$ は波長で $0.2 \sim 0.5 \mu$ になるよう  
に選ばれており、また $E_g(24)$ は電圧の1.1 eVで  
ある。半導体(22)、(23)の厚さは $0.1 \sim 1 \mu$ であ  
り、キャリアの拡散長に比べて十分短くとつて  
ある。かかる構造により光電変換効率を25  
~50%と変換でき、また100°C以下でも20  
~30%程度減少したのみであつた。(B)はPI  
-I-N構造を有している。やはり $E_g(25)$ は $0.2 \sim 0.5$   
 $\mu$ の波長に合わせてある。また $E_g(26)$ は1.1 eV  
の電圧とした。半導体(26)、(27)は光に異性また  
は異質的に異性でありとも添加物は(27)に比  
べて(26)を増やしたのみである。(27)は $GaAlAs$   
またはSiCとし、(24)はこれらSiを3~50%  
(25)は5~30%の原子濃度添加することにより  
実現した。

以上の説明に於いては、2つの半導体即ち具

なる導電型の半導体であつてかつ異なるエネルギーバンド構造であることを特色として記載した。しかし同一導電型即ち一定のPまたはN型の不純物濃度であつて、かつ $E_g$ が変化するが $E_g$ が連続的または階段的に変化する半導体であつても本発明の主張するところである。

第4図は発光素子とした場合である。この場合は電子およびホールに対し2つのポケット(30)(31)が設けられ、その境界での電荷の再結合により $E_g$ に定められた波長の光を発生した。かかる4層のP<sup>+</sup>P<sup>-</sup>N<sup>-</sup>N<sup>+</sup>構造は単に反応性気体のガスの導入有無のみで実施できる。このため大量生産が容易であり、また面光度もさらに選択エッチを施し、文字、数字、記号を発光させる基板を作ることにも容易であつた特徴を有する。加えてこの図は第3図(四)を互いに連結した構造とみることもできる。光電気変換効率は3~10%程度とこれまでの単結晶のPN接合を用いた発光ダイオードの2~5倍の効率を得た。この $E_g$ を種々設けることにより、特定の波長の

光ではなく、連続光または白色光を発光させることもできるという特徴を有する。

この添加物は、その応用の目的により第2図~第4図において決定すればよい。しかしそれらは本発明をさらに工業的に普及せしめるための手段にすぎない。

加えて本発明において太陽電池等フォト・センシティブ・デバイスにおける反射防止膜は $1/4$ であつて $n$  ( $n$ は半導体の屈折率)によるが、それは添加物の量をさらに十分多くして、低級酸化珪素、低級酸化珪素( $SiO_2$ または $SiO_x$ )の絶縁体として用いてもよく、さらにこの上面に導電性半導体( $SaO_2$ 等)によるソフトな接合を設けてもよいことはいうまでもない。

以上の説明より明らかな如く、本発明は実施例において1つの半導体を珪素を中心とした半導体を示した。しかし本発明は単に珪素に限定されることなく、他方の半導体としてゲルマニウム、炭化珪素等またはGaAs、GaAlAs等の化合物半導体であつてもその応用半導体装置に

従つて $E_g$ の適当な制御を成就することになり、さらにこれを実用化するため $N_2$ を中和する水素または塩素の如きヘロゲン化合物が0.1~200%の濃度に添加された非単結晶半導体に基礎材料として用いたこと、さらに必要に応じてこれに炭素、窒素、炭素等の添加物を化学量論的に $10^{18}$ ~ $10^{20}cm^{-3}$ の範囲例えば炭素を0.1~80%、窒素を0.01~10%、さらに炭素を $10^{18}$ ~ $10^{20}cm^{-3}$ と階段的または連続的に変化調節して添加したこと、このため異なる $E_g$ を有する半導体が調製してもその界面には電子不整等による $N_2$ の発生を抑制できた。さらにP型、N型、I型の導電型およびその伝導度を不純物の種類およびその量を調整して添加することにより成就したこと、加えてこれら半導体装置を大量生産可能であり、かつ連続生産の可能なフロー放電または高周波エネルギーを用いた化学蒸気成長法(CVD)を用いて作製したことにある。その結果1つの半導体の厚さを $0.01\mu$ ~ $10\mu$ の範囲で自由に制御可能であり、PまたはN型の不純物も $10^{18}$ ~ $10^{20}$

$cm^{-3}$ の濃度の範囲で制御可能であり、PN接合、PI接合、NI接合またはPNP、PIN等をさらに複数接合同一半導体内部に設けた多層接合が容易に作製できることがわかつた。加えて大量生産が同一反応炉で連続的に実施できる等、工業的に全く新しい分野への道が開けたという大きな特徴を有する。

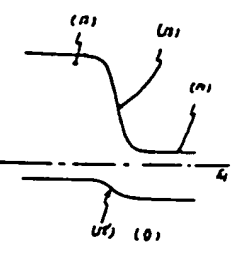
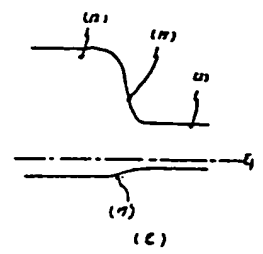
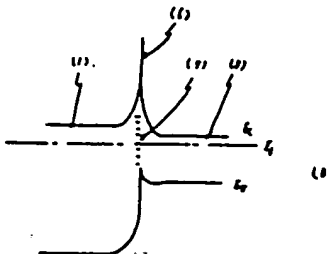
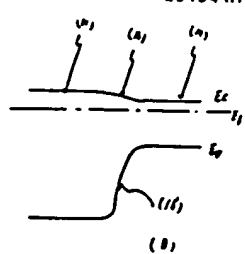
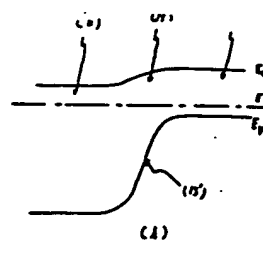
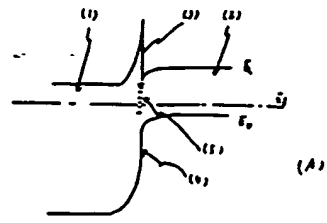
特にロール方式を用いた場合、その上下の電極を印刷技術を用いることによりこれまでの $1/100$ ~ $1/10000$ にその製造コストを下げることも可能になつた。

4図の簡単な説明

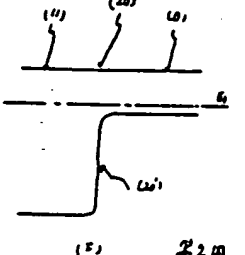
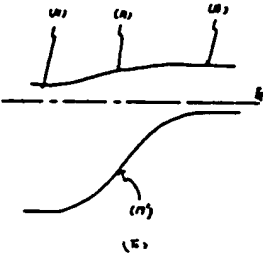
第1図は従来のヘテロ接合のエネルギーバンド図を示す。第2図~第4図は本発明の実施例を示す。

特許出願人

山崎角平



第1图



第2图

